

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2002-543997
(P2002-543997A)

(43) 公表日 平成14年12月24日 (2002. 12. 24)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| B 2 3 B 27/14 | | B 2 3 B 27/14 | A 3 C 0 4 6 |
| B 2 3 C 5/16 | | B 2 3 C 5/16 | 4 K 0 3 0 |
| C 2 3 C 16/40 | | C 2 3 C 16/40 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-618523(P2000-618523)
 (86) (22) 出願日 平成12年5月16日 (2000. 5. 16)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年11月19日 (2001. 11. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/SE00/00974
 (87) 国際公開番号 WO00/70120
 (87) 国際公開日 平成12年11月23日 (2000. 11. 23)
 (31) 優先権主張番号 9901823-6
 (32) 優先日 平成11年5月19日 (1999. 5. 19)
 (33) 優先権主張国 スウェーデン (SE)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, KR, ZA

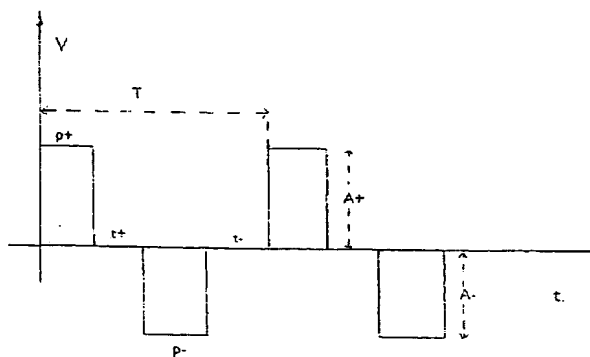
(71) 出願人 サンドビック アクティエボラグ
SANDVIK ACTIEBOLAG
スウェーデン国, エス-811 81 サンド
ビッケン (番地なし)
 (72) 発明者 ソーデルベルイ, スタファン
スウェーデン国, エス-141 44 ヒュデ
インゲ, モスベージェン 112
 (72) 発明者 リッテケ, ペーター
スウェーデン国, エス-141 72 ヒュデ
インゲ, ショースティゲン 31
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 A12O3でコーティングされた切削工具

(57) 【要約】

本発明は、金属加工のためのコーティングされたCBN切削工具に関する。この工具は、焼結炭化物支持体を伴う又は伴わない1又は複数のCBN体からなる。コーティングは、1又は複数の耐熱性化合物の層で構成されている。この層のうちの少なくとも1つの層は、粒度が0.1 μm 未満の微粒結晶質 γ 相アルミナ Al_2O_3 からなっている。この γ 相アルミナは、プラズマ活性化化学気相堆積(PACVD)で堆積させる。ここでは、コーティングする工具基材を固定して電氣的に接続した2つの電極の間に2極パルス直流電圧を適用することによって、プラズマをもたらしている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材とコーティングを有する切削工具であって、前記基材が少なくとも35体積%の立方晶窒化ホウ素を含む物体を有し、前記コーティングが少なくとも1つの Al_2O_3 の層を有し、ここで前記 Al_2O_3 層が本質的に、粒度が5～200nmの $\gamma-Al_2O_3$ からなっていることを特徴とする、基材とコーティングを有する切削工具。

【請求項2】 前記 Al_2O_3 層が、(440)及び(400)結晶面の少なくとも一方からの有意のx線回折反射を示し、前記1又は複数の層の硬さが少なくとも19GPaである、請求項1に記載の切削工具。

【請求項3】 前記 Al_2O_3 層が、下記の式で定義される組織化係数について1.5以上の、[440]方向に優先的な成長方向を有することを特徴とする、請求項1に記載の切削工具：

【数1】

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left\{ \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right\}^{-1}$$

ここで、 $I(hkl)$ は (hkl) 反射の測定された強度、 $I_0(hkl)$ はASTM標準粉末パターン回折データの標準強度、 n は計算で使用した反射の数であり、使用される (hkl) 反射は(111)、(311)、(222)、(400)及び(440)である。

【請求項4】 前記微粒結晶質 $\gamma-Al_2O_3$ 層が、 Al_2O_3 多形体の γ 系の追加のアルミナ相部分(XRD技術によって検知可能)、好ましくは θ 相部分を含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の切削工具。

【請求項5】 Ti、Nb、Hf、V、Ta、Mo、Zr、Cr、W及びAlから選択される金属元素の金属窒化物及び／又は炭化物、好ましくはTiC、TiCN、TiN又はTiAlNを含む、0.1～10 μ m、好ましくは0.5～5 μ mの厚さの少なくとも1つの層を有することを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の切削工具。

【請求項6】 外側層が Al_2O_3 であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の切削工具。

【請求項7】 外側層が TiN であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の切削工具。

【請求項8】 $PCBN$ 材料が80体積%超の CBN を含有しており、残部が一般的に Co である金属バインダー相であることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の切削工具。

【請求項9】 前記 $PCBN$ 材料が70体積%未満の CBN を含有し、残部が、周期表の $IVa \sim VIa$ 族の金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、酸化物又はホウ素化合物を包含する他の硬質耐摩耗性成分、好ましくは TiC 、 TiN 又は $Ti(C, N)$ であることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の切削工具。

【請求項10】 前記工具が全て CBN 含有材料からなっていることを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の切削工具。

【請求項11】 前記工具が、ろう付け、焼結又は任意の他の様式によって基材、好ましくは焼結炭化物に結合された CBN 含有材料からなっていることを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の切削工具。

【請求項12】 前記焼結炭化物が、 Co 含有率が10～20重量%、好ましくは15～17重量%の $WC-Co$ であることを特徴とする、請求項11に記載の切削工具。

【請求項13】 コーティングする基材体を固定して電氣的に接続した2つの電極又は2組の電極の間に適用された2極パルス直流電圧によってプラズマを作り、前記電極又は前記電極の組をアノード及びカソードとして交互に作用させること、化学反応体が、酸素ドナー O_2 、 CO_2 、 CO 又は N_2O を伴う $AlCl_3$ 、 H_2 及び Ar であること、パルス周波数を5～100kHz、好ましくは8～20kHzに設定すること、パルス強度を300～1,000V、好ましくは600～900Vに設定すること、並びに基材温度を、コーティングする工具体の材料に依存して500～800℃、好ましくは550℃～650℃に設定することを特徴とする、プラズマ活性化CVD (PACVD) によって請求項1に

記載の切削工具を製造する方法。

【請求項14】 前記酸素ドナーが O_2 であることを特徴とする、請求項13に記載の方法。

【請求項15】 前記化学反応体の体積分率を、

$AlCl_3$: 0.1~2.0体積%、好ましくは0.2~0.4体積%、

O_2 : 0.1~3.9体積%、好ましくは0.1~2.0体積%、

H_2 : 25~95体積%、好ましくは70~80体積%、

Ar : 5~75体積%、好ましくは20~30体積%、

$O_2/AlCl_3$ 比 : 1.5超、好ましくは1.5~2.5、

に設定することを特徴とする、請求項14に記載の方法。

【請求項16】 全処理圧力を0.05~1kPa、好ましくは0.1~0.4kPaに設定することを特徴とする、請求項15に記載の方法。

【請求項17】 負のパルスオン時間 (P_-) が正のパルスオン時間 (P_+) と同じ又はそれよりも長く、且つ正のパルスオン時間が負のパルスオン時間の10%と同じ又はそれよりも長く、すなわち $P_- \geq P_+ \geq 0.1P_-$ であり、また負のパルスオン時間が期間Tの10%と同じ又はそれよりも長く、すなわち $P_- \geq 0.1T$ であること、及び負及び正のパルスオフ時間を0又はそれよりも長く設定し、すなわち $t_- \geq 0$ 且つ $t_+ \geq 0$ とすることを特徴とする、請求項16に記載の方法。

【請求項18】 前記2極パルス直流電圧の前記正及び負のパルスの強度 (A_+ 及び A_-) が同じ強度であることを特徴とする、請求項17に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、焼結炭化物支持体を伴う又は伴わない少なくとも1つのPCBN（多結晶質立方晶窒化ホウ素）含有体と、この物体の表面の硬質で耐摩耗性の耐熱性コーティングとを有する、金属加工のための切削工具に関する。このコーティングは、前記物体に付着して結合しており、この物体の機能的な部分の全てを覆っている。このコーティングは、耐熱性化合物の1又は複数の層で構成されており、この層のうちの少なくとも1つは、プラズマ活性化CVD法（PACVD）によって堆積させた微晶質 γ - Al_2O_3 からなっている。

【0002】

立方晶窒化ホウ素（CBN）に基づく材料のような超硬砥粒でできた切刃を有する切削工具は、粉末冶金技術によって製造され、鋳鉄及び硬化鋼の加工のために主に使用されている。複数のタイプのCBN切削工具が既知であり、大部分は焼結炭化物インサートにろう付けされたCBNのチップからなっている。他のものは、十分な厚さの焼結炭化物支持体に直接に焼結させたCBNでインサートを作っており、更に他のものは、焼結炭化物支持体を全く伴わない中実CBNからなっている。

【0003】

焼結CBN体を1,000℃超の温度に露出させると、材料の望ましくない構造的な変化が起こる。更に、ろう付けされたインサートでは、ろうによる接合部が破損する。

【0004】

スウェーデン国特許出願第9704387-1号明細書は、焼結炭化物、サーメット、セラミック又は高速鋼でできた切削工具に耐熱性アルミナ（ Al_2O_3 ）を堆積させる方法を開示している。本発明の方法は、プラズマ活性化化学気相堆積（PACVD）法である。ここでは2極パルス直流電圧を、コーティングする工具基材が固定されて電氣的に接続されている2つの電極間に提供することによって、プラズマをもたらしている。

【0005】

PCT国際公開W098/28464号明細書では例において、硬化ボールベアリング鋼を加工する場合、MTCVD-TiCN及びCVD-Al₂O₃の層を含むコーティングを、そのようなCBN工具材料に適用することによって、工具寿命に関する実質的な利点を達成できることを示している。

【0006】

米国特許第5,503,913号明細書では、立方晶窒化ホウ素又は多結晶質立方晶窒化ホウ素の切刃を有する工具の摩耗性を改良するために、金属Zr、Y、Mg、Ti又はAlのうちの1又は複数の0.5～6μmの厚さのコーティングで、超硬体をコーティングすることを提案している。このコーティングは、好ましくはパルスプラズマCVD法を使用して、800℃までの温度で気相から堆積させる。

【0007】

本発明では、硬質で耐摩耗性の耐熱性コーティングを有し立方晶窒化ホウ素CBN含有率が少なくとも35体積%の少なくとも1つの物体を含む切削工具を提供する。この耐摩耗性のコーティングは、耐熱性化合物の1又は複数の層で構成されており、この層のうちの少なくとも1つの層、好ましくは最も外側の層は、500～800℃の基材温度でPACVD技術によって堆積させたγ-Al₂O₃から本質的になっている。このγ-Al₂O₃層は、高品質で緻密で微粒結晶質のAl₂O₃からなっている。この層は透明で且つ非常に滑らかな表面仕上げを有する。これは、19GPa又はそれよりも大きい硬さと5～200nmであると見積もられる粒度とによって更に特徴付けられる。更に、γ-Al₂O₃層には実質的に亀裂がない。工具本体とAl₂O₃層との間に比較的内側の1又は複数の層が存在する場合、この又はこれらの層は、Ti、Nb、Hf、V、Ta、Mo、Zr、Cr、W及びAlから選択される金属元素の金属窒化物及び／又は炭化物で構成されている。

【0008】

第1の態様では、本発明のPCBN材料は、工具の焼結炭化物の側から、70体積%超のCBNと5～10重量%のAlN及び金属バインダー相、一般的にはCoを有する。この材料は、鋳鉄の加工のために特に有益である。

【0009】

第2の態様では、PCBN材料は、70体積%未満のCBNを含有していて、残部は、他の硬質耐摩耗性成分、例えば周期表のIVa～VIa族の金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、酸化物又はホウ素化物、典型的にTiC、TiN又はTi(C, N)である。そのような材料の例は、米国特許第5,639,285号明細書で開示されている。この種のPCBN材料は、主に硬化鋼の加工のための切削工具で使用されている。

【0010】

PCBN材料は、比較的少量（典型的にそれぞれ10重量%未満）の他の成分、例えばCo、Ni、WC、Al、AlN及びAl₂O₃を含有することも多い。

【0011】

第3の態様では、焼結炭化物の支持体又は裏材料なしで、PCBN工具を製造する。通常そのような生成品は80体積%超のCBNを含み、残部は、一般にCoである金属バインダー相である。

【0012】

第4の態様では、PCBN切削工具は、ろう付け、焼結又は任意の他の様式によって基材、好ましくは焼結炭化物に付着させたCBN含有材料を有する。好ましくはこの焼結炭化物は、Coが10～20重量%、好ましくは15～17重量%のWC-Coである。

【0013】

本発明の γ -Al₂O₃層は、工具の切刃に非常に滑らかな表面仕上げを与える。これは、加工される加工品の改良された表面仕上げも提供する。非常に滑らかな表面仕上げは、コーティングの非常に微細な結晶性に帰することができる。この「 γ -Al₂O₃」層は、「 γ 系」の他の層、例えば θ 、 δ 及び η 相を部分的に含んでいてもよい。本発明のAl₂O₃層の γ 及び/又は θ 相の同定は好ましくは、x線回折によって行うことができる。Cu(K α)照射を使用したときに45.80及び66.80の2 θ 角でもたらされる γ -Al₂O₃層の(400)及び(440)面からの反射は、明らかに γ 相を同定している。 γ 相の(2

22)、(200)及び(311)面からの比較的弱い反射は時折同定することができる。本発明の γ - Al_2O_3 層に θ 相が存在する場合、この相は(200, 20-2)面からの反射によって同定される。

【0014】

本発明の微粒結晶質 γ - Al_2O_3 は、[440]方向で強く組織化されている。組織係数TCは以下のようにして定義できる：

【数2】

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \left\{ \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \right\}^{-1}$$

ここで、 $I(hkl)$ は (hkl) 反射の測定された強度、 $I_o(hkl)$ はASTM標準粉末パターン回折データの標準強度、 n は計算で使用した反射の数である。

【0015】

使用した (hkl) 反射は、(111)、(311)、(222)、(400)及び(440)であり、 $TC(hkl)$ が1よりも大きい場合は常に、 $[hkl]$ 方向に組織化されている。 $TC(hkl)$ の値が比較的大きいことは、比較的組織化されていることを示す。本発明では、一連の(440)結晶面のTCは1.5以上である。

【0016】

γ - Al_2O_3 でコーティングされた本発明の切削工具の刃に、例えば米国特許第5,861,210号明細書で開示されているSiCに基づくブラシでの刃のブラシがけ又は穏やかな湿潤ブラスト処理を行うことによって、切削性能の更なる改良が予想される。

【0017】

本発明のコーティングの全厚は、0.5~20 μm 、好ましくは1~15 μm であり、非 Al_2O_3 層の厚さは0.1~10 μm 、好ましくは0.5~5 μm である。微粒 γ - Al_2O_3 コーティングは、CBN切削工具に直接に堆積させ

ることができる、この γ - Al_2O_3 の厚さは0.5~15 μm 、好ましくは1~10 μm である。同様に、Ti、Nb、Hf、V、Ta、Mo、Zr、Cr、W及びAlから選択される金属元素を含む金属窒化物及び／又は炭化物の更なるコーティング、好ましくはTiNのコーティングを、 Al_2O_3 層上に堆積させることができる。

【0018】

この方法は、酸素ドナー O_2 、 CO_2 、CO及び N_2O を伴う化学反応体 AlCl_3 、 H_2 及びArの反応混合物のプラズマ活性化に基づいている。好ましくは酸素ドナーは O_2 である。2極パルス直流電圧を2つの電極の間又は2組の電極の間に提供して、プラズマをもたらす。この電極には、コーティングする基材体を固定し電気的に接続している。あるいは反応器壁を電極として使用することができる。2つの電極又は2組の電極は交互にアノード及びカソードとして作用する。電極に提供される電圧パルスを正電圧と負電圧との間で変化させることは、いくつかの利点を有する。第1に、負のパルス期間における非導電性表面の望ましくない蓄積電荷が、正パルス期間に放電され、また5kHz超といった十分に大きい2極パルス直流電圧を選択することによってアークを避けられる。これは安定な長期間の処理を可能にする。第2に、正パルスと負パルスとの間に中断時間が存在しない場合、プラズマは絶えず活性化され、結果として従来技術の1極パルス直流電圧技術と比較して、比較的大きい堆積速度が絶えず提供される。この方法の更なる利点は、コーティングの成長速度が、コーティングされる物体の縁、角及び平らな表面の全ての表面で実質的に一定であることである。この2極パルス直流電圧PACVD法は、非絶縁性のコーティング、例えばTiC、TiN、TiCN及びTiAlN、又はNb、Hf、V、Ta、Mo、Zr、Cr及びWから選択される金属元素の他の炭化物及び／又は窒化物の堆積にもうまく使用することができる。

【0019】

2極パルス直流電圧技術を使用して最適なコーティングの品質及び成長速度を得るために、周波数、パルス強度、正及び負パルスのオン／オフ時間を変化させることができる。これは図1において説明している。5~100kHz、好まし

くは8～20kHzの範囲の周波数を使用することができる。パルス強度は300～1,000V、好ましくは600～900Vで変化させることができる。パルス直流電圧の期間Tにおける負及び正のパルスのオン時間並びに負及び正のパルスのオフ時間（電位0）を変化させて、コーティングの性質及びプロセスの安定性を変化させることができる。パラメータ $P+$ 、 $P-$ 、 $t+$ 、 $t-$ 、 $A+$ 、 $A-$ の定義は以下に示す：

$P+$ ：正のパルスオン時間(pulse on time)

$P-$ ：負のパルスオン時間

$t+$ ：正のパルスオフ時間(pulse off time)

$t-$ ：負のパルスオフ時間

$A+$ ：正のパルスの強度

$A-$ ：負のパルスの強度

ここで、 $P- \geq P+ \geq 0.1 P-$ 、好ましくは $0.5 P- \geq P+ \geq 0.1 P-$ であり且つ $P- \geq 0.1 T$ である。負及び正のパルスオフ時間は0又はそれよりも大きくなるように設定すべきである。すなわち $t- \geq 0$ 及び $t+ \geq 0$ となるように設定すべきである。強度 $A+$ は本質的に強度 $A-$ と同じ強度である。

【0020】

以下のガス組成、処理圧力及び基材温度を使用することができる：

| | 可能な範囲 | 好ましい範囲 |
|------------------|-----------|------------|
| $AlCl_3$ | 0.1～2% | 0.2～0.4% |
| O_2 | 0.1～3.9% | 0.1～2.0% |
| H_2 | 25～95% | 70～80% |
| Ar | 5～75% | 20～30% |
| $O_2 / AlCl_3$ 比 | 1.5超 | 1.5～2.5 |
| 処理圧力 | 0.05～1kPa | 0.1～0.4kPa |
| 基材温度 | 500～800℃ | 600～700℃ |

【0021】

必要とされる粒度及び相組成が得られたか否かを決定すること、並びに本明細書の記載に従って必要に応じて堆積条件を変更して、本発明の範囲内で Al_2O_3

3 コーティングの構造に影響を与えることは当業者の行う範囲のことである。

【図1】

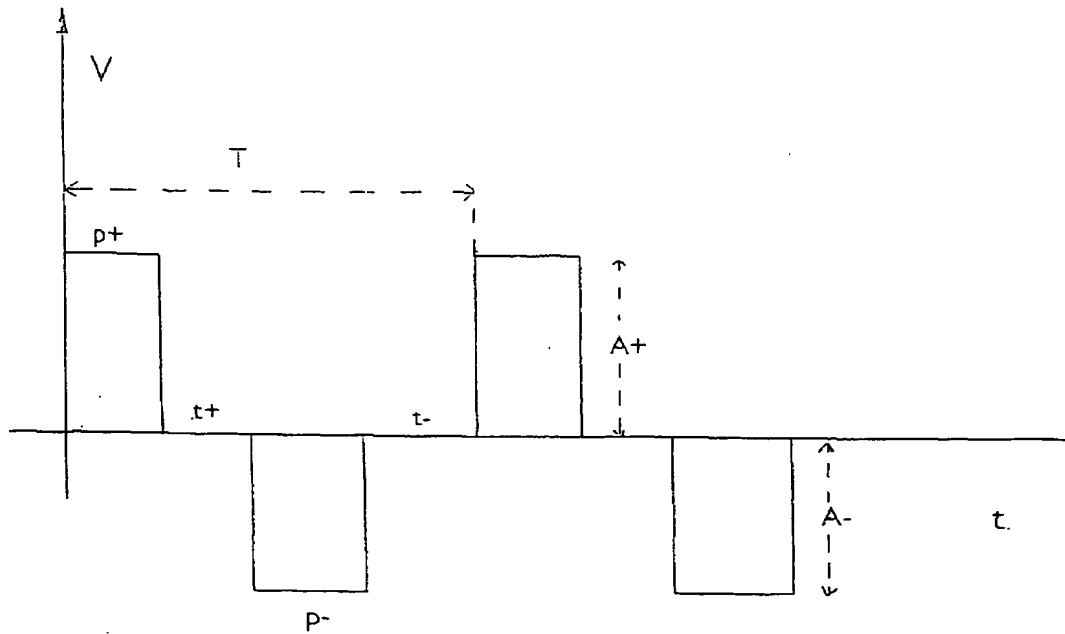


Fig. 1

【国際調査報告】

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE 00/00974

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|--|
| IPC7: C23C 16/40, C23C 16/515, C23C 16/30, C23C 30/00, C04B 41/89, B23B 27/14 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) | | |
| IPC7: C23C, C04B, B23B | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| SE,DK,FI,NO classes as above | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| WPIL, EDOC, JAPIO, INSPEC, EI COMPENDEX, METADEX, PASCAL, ENERGY SCITEC, CA | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | Surface and Coatings Technology; 108-109, Volume, 1998, Ch. Täschner et al, "Deposition of hard crystalline Al2O3 coatings by bipolar pulsed d.c. PACVD", see especially the abstract; page 258 and page 262 - 264 --- | 1-18 |
| X | US 5879823 A (JOHN J. PRIZZI ET AL), 9 March 1999 (09.03.99), column 4, line 34 - line 61; column 7, line 6 - line 46, claims 5, 8, 19, 20 --- | 1-12 |
| A | US 5516588 A (HENDRIKUS VAN DEN BERG ET AL), 14 May 1996 (14.05.96), column 6, line 45 - line 67; column 8, line 25 - line 40 --- | 5-7 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited document: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 4 July 2000 | | 27.07.2000 |
| Name and mailing address of the ISA/ Swedish Patent Office Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 666 02 86 | | Authorized officer Ingrid Grundfelt/MP Telephone No. +46 8 782 25 00 |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE 00/00974

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 5674564 A (BJORN LJUNGBERG ET AL), 7 October 1997 (07.10.97), column 4, line 36 - line 51, claim 5 -- | 5-7 |
| A | WO 9828464 A1 (SANDVIK AB (PUBL)), 2 July 1998 (02.07.98), page 1, line 1 - page 7, line 4 -- | 8,9,11,12 |
| A | US 5503913 A (UDO KÖNIG ET AL), 2 April 1996 (02.04.96), column 1, line 16 - line 38; column 3, line 29 - line 42; column 4, line 38 - line 42 -- ----- | 10,11 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

02/12/99

International application No.

PCT/SE 00/00974

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5879823 A | 09/03/99 | DE 19651592 A | 19/06/97 |
| | | GB 2308134 A,B | 18/06/97 |
| | | GB 9622292 D | 00/00/00 |
| | | JP 2742049 B | 22/04/98 |
| | | JP 9192906 A | 29/07/97 |
| US 5516588 A | 14/05/96 | AT 119583 T | 15/03/95 |
| | | DE 4110005 A | 01/10/92 |
| | | DE 59201616 D | 00/00/00 |
| | | EP 0577678 A,B | 12/01/94 |
| | | SE 0577678 T3 | |
| | | JP 6506178 T | 14/07/94 |
| | | WO 9217623 A | 15/10/92 |
| | | DE 4110006 A | 01/10/92 |
| | | DE 9200249 U | 16/04/92 |
| US 5674564 A | 07/10/97 | AT 142712 T | 15/09/96 |
| | | CA 2072160 A | 26/12/92 |
| | | DE 69213593 D,T | 23/01/97 |
| | | EP 0523021 A,B | 13/01/93 |
| | | SE 0523021 T3 | |
| | | IL 102299 A | 16/10/96 |
| | | JP 5230620 A | 07/09/93 |
| | | RU 2062260 C | 20/06/96 |
| WO 9828464 A1 | 02/07/98 | SE 9101953 D | 00/00/00 |
| | | EP 0950126 A | 20/10/99 |
| | | SE 511211 C | 23/08/99 |
| US 5503913 A | 02/04/96 | SE 9604778 A | 21/08/98 |
| | | AT 128108 T | 15/10/95 |
| | | DE 4126851 A | 18/02/93 |
| | | DE 59203779 D | 00/00/00 |
| | | EP 0598762 A,B | 01/06/94 |
| | | JP 6509789 T | 02/11/94 |
| | | WO 9304015 A | 04/03/93 |
| | | DE 9200608 U | 19/05/93 |

フロントページの続き

Fターム(参考) 3C046 FF02 FF10 FF17 FF22 FF25
FF27 FF35

4K030 AA03 AA14 AA16 AA17 BA01
BA06 BA12 BA13 BA17 BA18
BA19 BA22 BA36 BA38 BA43
BB03 BB13 CA05 FA03 JA06
JA10 JA18 LA21